云南植物研究 1990；12（4）：457—459
Acta Botanica Yunnanica

哈氏巴豆茎皮的化学成分

李朝明　吴曙光　陶国达　孙汉董
（中国科学院昆明植物研究所植物化学开放研究实验室，昆明650204）

CHEMICAL CONSTITUENTS FROM THE STEM BARK OF CROTON HUTCHINSONIANUS

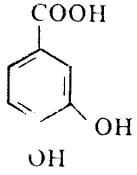
Li Chaoming, Wu Shuguang, Tao Guoda, Sun Handong
(*Laboratory of Phytochemistry, Kunming Insttute of Botany, Academia Sinica,* Kunming 650204)

关键词 哈氏巴豆；对映-贝壳杉烷类；原儿茶酸；苔色酸甲酯；2,4-二羟基-3,6-二甲基-苯甲酸甲酯

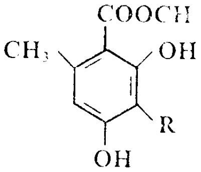
Key words *Croton hutchinsonianus*; ent-Kauranoids; Protocatechuic acid; Methyl orsellinate; 2,4-dihydroxy-3,6-dimethyl-methyl benzoate

哈氏巴豆（*Croton hutchinsonianus* Hosseus）为大戟科植物，小乔木。别名大树跌打。我国西双版纳和思茅地区有分布。民间用来治疗跌打损伤、风湿关节炎、结核等疾病。化学成分未见报道。我们从哈氏巴豆茎皮中分到9个化合物。分别鉴定为：原儿茶酸（protocatechuic acid）（1），苔色酸甲酯（methyl orsellinate）（2），2,4-二羟基-3,6-二甲基-苯甲酸甲酯（2,4-dihydroxy-3,6-dimethyl-methyl benzoate）（3），对映-贝壳杉烷-16β，17-二醇（ent-Kauran-16β，17-diol）（4），对映-贝壳杉烷-16β，17，19-三醇（ent-Kauran-16β，17，19-triol）（5），三十烷醇（triacontanol），三十二烷酸（dotriacontanoic acid），β-谷甾醇（β-sitosterol），胡萝卜甙（β-sitosterol-D-glucoside）。

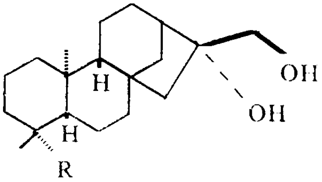
原儿茶酸为抗菌成分，苔色酸甲酯为香气成分。



（1）



（2）　$R=H$
（3）　$R=CH_3$



（4）　$R=CH_3$
（5）　$R=CH_2OH$

1989－10－13收稿

实验部分

熔点用微量熔点仪测定，温度未经校正。IR用 PE-577型分光光度计测定，溴化钾压片。NMR用AM-400超导核磁共振仪测定，TMS 为内标，$CDCl_3$，C_5D_5N 为溶剂。MS用Finnigan-4510型质谱仪，EI-70 eV测定。

提取和分离 风干粉碎的哈氏巴豆茎皮2.5公斤，用石油醚回流提取，得提取物A（44.1克）。残渣再用95%乙醇提取，回收乙醇得浓的提取液，加适量水，然后依次用苯和乙酸乙酯萃取。回收溶剂得苯提取物B(14.5克)，乙酸乙酯提取物C（17.2克）。将提取物A、B、C三部分，分别以石油醚和乙酸乙酯－石油醚进行硅胶柱层析梯度洗脱。从提取物A中得到2,4-二羟基-3,6-二甲基-苯甲酸甲酯（3），三十烷醇和β-谷甾醇。从提取物B中得到原儿茶酸（1），三十二烷酸，对映-贝壳杉烷-16β，17-二醇（4）和胡萝卜甙。从提取物C中分得苔色酸甲酯（2）和对映－贝壳杉烷-16β-17，19-三醇（5）。

原儿茶酸（1）[1] 无色针晶，mp 199℃（d），$C_7H_6O_4$。IRν_{max}^{KBr} cm^{-1}：3200（OH），2500，1670（CO），1610，1599，1505（苯核），1465，1420，1300，1190，1130，1095，940，880，820，765；MS m/z：154（M^+），137（M^+-OH），109（M^+-COOH），81，63，53；^{13}C NMR（C_5D_5N）δ：124.3（s，1-C），118.6（d，2-C），147.2（s，3-C），152.3（s，4-C），116.5（d，5-C），123.7（d，6-C），169.9（s，7-C）。

苔色酸甲酯（2）[2] 白色结晶，mp 140—142℃，$C_9H_{10}O_4$. IRν_{max}^{KBr} cm^{-1}：3300，2970，2500，1650，1640，1580，1500，1390，1380，1330，1325，1270，1240，1120，1160，1110，1060，1000，990，955，855，840，800，700，635；MS m/z：182（M^+），167，150（基峰），122，94，77，66，63；^1H NMR（C_5D_5N）δ：2.47（3H. s，Ar-CH_3），3.78（3H，s，OCH_3），6.63，6.78（各1H，ABd，J＝2Hz，5-H，3-H），5.20（1H，br.s，4-OH），12.24（1H，br.s，2-OH）；^{13}C NMR（C_5D_6N）δ：24.0（q，Ar-CH_3），51.6（q，OCH_3），101.9（d，3-C），105.5（s，1-C），112.6（d，5-C），143.6（s，6-C），164.1（s，2-C），165.7（s，4-C），172.3（s，CO）。

2,4-二羟基-3,6-二甲基-苯甲酸甲酯（3）[3] 白色针状结晶，mp 144—145℃，$C_{10}H_{12}O_4$. MS m/z：196（M^+），164，136，121，107，91，79，53；^1H NMR（C_5D_5N）δ：2.95（3H，s，Ar-CH_3），2.50（3H，s，Ar-CH_3），5.24（1H，br.s，OH，D_2O交换消失），6.70（1H，s，Ar-H），12.60（1H，br.s，OH，D_2O交换消失）。

对映-贝壳杉烷-16β，17-二醇（4）[4] 长针晶，mp 180—187℃，$C_{20}H_{34}O_2$. $[\alpha]_D^{22}$-49.9（c 0.521，$CHCl_3$）。IRν_{max}^{KBr} cm^{-1}：3380（OH），1460，1450，1430，1380，1370）1060，1025，980，680；紫外无吸收；MS m/z：306（M^+），288（M^+-H_2O），275（M^+-CH_2OH）（基峰），257（275-H_2O），233，217，150，137，123；

^{1}H NMR (C_5D_5N) δ：6.12 (1H, br.s, OH, D_2O交换消失)，5.12 (1H, br.s, OH, D_2O交换消失)，4.13, 4.05 (各1H, ABd, J = 11Hz. 17-H_2), 2.47 (1H, m, 13α-H), 0.98 (3H, s, 20-CH_3), 0.83和0.89 (各 3H, s, 18-和19-CH_3)；^{13}C NMR (C_5D_5N) δ：42.3 (t, 1-C), 18.7 (t, 2-C), 42.6 (t, 3-C), 33.4 (s, 4-C), 56.3 (d, 5-C), 20.8 (t, 6-C), 37.8 (t, 7-C), 44.9 (s, 8-C), 57.2 (d, 9-C), 39.6 (s, 10-C), 18.9 (t, 11-C), 26.8 (t, 12-C), 46.1 (d, 13-C), 40.5 (t, 14-C), 54.1 (t, 15-C), 81.6 (s, 16-C). 66.5 (t, 17-C), 33.7 (q, 18-C), 21.7 (q, 19-C), 18.0 (q, 20-C)。

对映-贝壳杉烷-16β，17，19-三醇（5）[5] 针状结晶，mp 210℃，$C_{20}H_{34}O_3$. IRν_{max}^{KBr} cm^{-1}：3380 (弱)，1670, 1640 (弱)，1480, 1440, 1385, 1370, 1020, 980, 860, 650；MS m/z：322 (M^+), 305, 291 (M^+-CH_2OH, 基峰)，286, 273, 261, 259, 255, 243, 227, 217, 199, 191, 185, 176, 173, 159, 145, 135, 123, 109, 95, 81, 67, 55, 41；^{1}H NMR (C_5D_5N) δ：1.02 (3H, s, CH_3), 1.20 (3H, s, CH_3), 3.64, 4.01 (各1H, ABd, J = 11Hz, 19-CH_2OH), 4.06, 4.14 (各1H, ABd, J = 11 Hz, 17-CH_2OH)；^{13}C NMR (C_5D_5N) δ：41.0 (t, 1-C), 18.8 (t, 2-C), 43.1 (t, 3-C), 39.3 (s, 4-C), 57.3 (d, 5-C), 21.2 (t, 6-C), 36.3 (t, 7-C), 45.0 (s, 8-C), 57.4 (d, 9-C), 39.6 (s, 10-C), 18.8 (t, 11-C), 26.8 (t, 12-C), 46.1 (d, 13-C), 37.7 (t, 14-C), 54.1 (t, 15-C), 81.6 (s, 16-C), 66.5 (t, 17-C), 28.0 (q, 18-C), 64.3 (t, 19-C), 18.6 (q, 20-C)。

致谢 各项光谱数据由本所物理分析仪器组测定，邓万华、李其惠同志参加部分工作。

参考文献

1 江纪武，肖庆祥. 植物药有效成分手册. 北京：人民卫生出版社，1986；858

2 Huneck S. Dierassi C et al. *Tetrahedron* 1968；24：2707—2755

3 Heller S R, Milne G W A. EPA/NH Mass spectral data base. Washington：U. S. Govenment printing office, supplement 2, 1980：1125

4 孙汉董，林中文，沈佩琼. 云南植物研究 1987；9 (2)：247—252

5 Tadayuki Kuraishi et al. *Chem Pharm* Bull 1963；31(5)：1464—1501